

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09K 5/00, C23F 11/12, 11/14, 11/167		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/19418
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06367		(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Oktober 1998 (07.10.98)			
(30) Prioritätsdaten: 197 45 461.5 15. Oktober 1997 (15.10.97) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRINCK, Carmen [DE/DE]; Rudolf-Breitscheid-Weg 3 A, D-39291 Möser (DE). DÜHRING, Egon [DE/DE]; Helmstedter Strasse 1 C, D-39167 Irxleben (DE).			
(54) Title: COOLING LIQUID FOR UTILIZING IN COMPONENTS MADE OF MAGNESIUM			
(54) Bezeichnung: KÜHLFLÜSSIGKEIT ZUR VERWENDUNG IN BAUTEILEN AUS MAGNESIUM			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a cooling liquid referring to the total composition comprised of a) 0.005 to 0.5 wt. % tolyltriazole, b) 0.005 to 0.5 wt. % benzotriazole, c) 0.005 to 10 wt. % of one or more corrosion inhibitors selected from branched aliphatic carboxylic acid with 6 to 11 C-atoms and from alkanolamine phosphates, d) 70 to 99.985 wt. % of a water soluble liquid alcohol with a boiling point above 100 °C at normal pressure and water, alkalis and/or additional active substances as a remainder to total 100 wt. %. The inventive cooling liquid is utilized for cooling components made of magnesium and or magnesium alloys.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verwendung einer Kühlflüssigkeit, die bezogen auf die Gesamtzusammensetzung a) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Tolyltriazol, b) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Benzotriazol, c) 0,005 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus verzweigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen und aus Alkanolaminphosphaten, d) 70 bis 99,985 Gew.-% eines wasserlöslichen flüssigen Alkohols mit einem Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 100 °C und als Rest zu 100 Gew.-% Wasser, Alkalien und/oder weitere Wirkstoffe enthält, zur Kühlung von Bauteilen aus Magnesium und/oder aus Magnesiumlegierungen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshon	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

„Kühlflüssigkeit zur Verwendung in Bauteilen aus Magnesium“

Die Erfindung betrifft ein Kühl- bzw. Wärmeübertragungsmittel auf alkoholischer Basis. Es ist einsetzbar in Kühl- bzw. Wärmeübertragungssystemen wie Klimaanlage, Wärmeaustauscher und insbesondere Kühlsystemen für Verbrennungsmotoren. Die Kühlflüssigkeit ist besonders konzipiert zur Kühlung von Bauteilen, insbesondere Verbrennungsmotoren, aus Magnesium und/oder aus Magnesiumlegierungen.

Kühlsysteme allgemein und insbesondere Kühlsysteme für Verbrennungsmotoren wie beispielsweise Kraftfahrzeugmotoren bestehen aus einer Vielfalt unterschiedlicher Metalle wie beispielsweise Kupfer, Messing, Stahl, Gußeisen, Aluminium, Magnesium und deren Legierungen. Weiterhin sind üblicherweise Lötmetalle wie beispielsweise Lötzinn vorhanden. Diese Materialzusammensetzung bringt besondere Korrosionsprobleme mit sich, insbesondere in Automobilkühlsystemen, wo hohe Temperaturen, Drucke und Fließgeschwindigkeiten im Kühlsystem vorliegen. Korrosion verkürzt die Lebensdauer des Kühlsystems und führt durch Bildung unerwünschter Ablagerungen zu einer Verringerung der Wirksamkeit. Kühlflüssigkeiten, die beispielsweise für Automobilkühler geeignet sind, müssen daher nicht nur Gefrierpunkte aufweisen, die deutlich unter 0 °C liegen, beispielsweise zwischen -20 und -30 °C. Sie müssen zusätzlich wirksam gegen Korrosion geschützt werden.

Zur Zeit werden in der Automobilindustrie vor allem Grauguß- oder Aluminiummotoren eingesetzt. Für diese Materialien stehen im Stand der Technik, wie nachstehend referiert, brauchbare korrosionsinhibierende Kühlflüssigkeiten zur Verfügung.

Zur Gefrierpunktserniedrigung wird üblicherweise eine wasserlösliche flüssigalkoholische Komponente verwendet, insbesondere Ethylenglykol. Außer dieser Alkoholkomponenten sind Korrosionsschutzwirkstoffe zwingend erforderlich. An diese

ist heutzutage die Forderung zu stellen, in besonders niedrigen Konzentrationen wirksam zu sein und möglichst keine toxikologisch bedenklichen und/oder umweltgefährdenden Stoffe zu enthalten.

Im Stand der Technik sind Gefrierschutzmittel für Kühlsysteme für Grauguß- und Aluminiummotoren bekannt, die außer der Alkoholkomponenten ein Korrosionsschutzsystem enthalten, das auf einer Kombination von bestimmten Carbonsäuren mit Triazolen basiert und dessen Wirksamkeit durch weitere korrosionsschützende Additive wie beispielsweise Borate, Phosphate oder Silicate noch verbessert werden kann.

Beispielsweise lehrt die EP-A-251 480 ein korrosionsinhibiertes Gefrierschutzkonzentrat, das neben 90 bis 99 Gew.-% Alkohol 0,1 bis 5 Gew.-% Alkylbenzoesäure oder deren Salze, 0,1 bis 5 Gew.-% einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 8 bis 12 C-Atomen sowie 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Triazols enthält.

Die EP-B-308 037 lehrt eine Frostschutzzusammensetzung mit korrosionsinhibierender Eigenschaft, die im wesentlichen besteht aus: 90 bis 99 Gew.-% eines wasserlöslichen flüssigen alkoholischen Gefrierpunktserniedrigers, 0,1 bis 5 Gew.-% einer aliphatischen einbasigen Säure mit 6 bis 12 C-Atomen, 0,1 bis 5 Gew.-% einer Alkalimetall-Boratverbindung und 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Triazols.

Aus der EP-B-229 440 ist ein alkoholbasiertes Gefrierschutzmittelkonzentrat bekannt, das 0,1 bis 15 Gew.-% einer aliphatischen Monocarbonsäure mit 5 bis 16 C-Atomen, 0,1 bis 15 Gew.-% einer Dicarbonsäure mit 5 bis 16 C-Atomen sowie 0,1 bis 0,5 Gew.-% eines Triazols enthält, wobei die Gewichtsprozentangaben auf der Menge des vorhandenen Flüssigalkohols beruhen. Gemäß der engeren Lehre der 3 vorstehend genannten Dokumente setzt man als Alkoholkomponente vorzugsweise Ethylenglykol, als Triazol vorzugsweise Benzotriazol oder Tolyltriazol ein. Die DD-A-218 635 schlägt vor, als Korrosionsschutzsystem für Kühl- bzw. Wärmeübertragungsmittel ein Gemisch einzusetzen, das 2-Ethylhexansäure, Mercapto-

benzthiazol und Carboxymethylcellulose bzw. Umsetzungsprodukte dieser 3 Komponenten enthält.

Die DE-A-195 46 472 schlägt ein Gefrierschutzmittelkonzentrat vor, bei dem das Korrosionsschutzsystem aus 0,005 bis 5 Gew.-% verzweigter aliphatischer Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen und einer synergistischen Kombination aus jeweils 0,005 bis 0,04 Gew.-% Tolyltriazol und Benzotriazol besteht.

Diese Gefrierschutzmittel erfüllen bei ihrer Verwendung zur Kühlung von Motoren aus Grauguß oder aus Aluminiumlegierungen die technischen Anforderungen zufriedenstellend. Im Automobilbau versucht man jedoch derzeit, das Gewicht der Verbrennungsmotoren dadurch zu verringern, daß man sie teilweise oder vollständig aus Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen herstellt. Versuche haben gezeigt, daß wegen der erhöhten chemischen Reaktivität dieser Materialien die üblichen Gefrierschutzmittel bei der in der Praxis üblichen Verdünnung mit beträchtlichen Mengen Wasser die Anforderungen an den Korrosionsschutz nicht erfüllen. Die Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, eine Kühlflüssigkeit zur Verfügung zu stellen, mit der Bauteile wie insbesondere Verbrennungsmotoren aus Magnesium und/oder Magnesiumlegierungen ohne unakzeptable Korrosionsschäden gekühlt werden können.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer Kühlflüssigkeit, die bezogen auf die Gesamtzusammensetzung

- a) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Tolyltriazol,
- b) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Benzotriazol
- c) 0,005 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 6 bis 11 C-Atomen und aus Alkanolaminphosphaten,
- d) 70 bis 99,985 Gew.% eines wasserlöslichen flüssigen Alkohols mit einem Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 100°C

und als Rest zu 100 Gew-% Wasser, Alkalien und/oder weitere Wirkstoffe enthält,

zur Kühlung von Bauteilen aus Magnesium und/oder aus Magnesiumlegierungen.

Für den Bau von Verbrennungsmotoren kommen üblicherweise nicht reines Magnesium, sondern Magnesiumlegierungen zum Einsatz. Beispiele solcher Legierungen sind: AS 21 und AZ 91.

Die erfindungsgemäße Verwendung unterscheidet sich von der Verwendung ähnlicher, im Stand der Technik bekannter Kühlflüssigkeiten für andere Materialien als Magnesium und Magnesiumlegierungen dadurch, daß die Kühlflüssigkeit mit der vorstehend angegebenen Zusammensetzung als solche eingesetzt wird. Sie wird also nicht weiter mit Wasser verdünnt. Der Wasseranteil der Kühlflüssigkeit bei der erfindungsgemäßen Verwendung beträgt demnach maximal 30 Gew.-% und liegt vorzugsweise darunter. Vorzugsweise enthält die Kühlflüssigkeit nicht mehr als etwa 15 Gew.-% Wasser. Beispielsweise können solche Kühlflüssigkeiten erfindungsgemäß verwendet werden, die weniger als 5 Gew.-% Wasser enthalten.

Wenn im Rahmen dieser Erfindung von Carbonsäuren die Rede ist, sind damit generell die Säuren in protolysierter oder nichtprotolysierter Form gemeint, d. h. die Säuren können als solche oder als Anionen vorliegen. Das Protolysegleichgewicht der Säuren wird sich je nach pH-Wert der Kühlflüssigkeit gemäß der Säurekonstanten einstellen.

Bevorzugte Konzentrationsbereiche in der Kühlflüssigkeit betragen für die verzweigten aliphatischen Carbonsäuren der Gruppe c) 0,5 bis 4 Gew.-%, für Tolyltriazol und Benzotriazol jeweils 0,005 bis 0,05 Gew.-%. Wählt man als Korrosionsinhibitor der Gruppe c) ein Alkanolaminphosphat, so stellt man dessen Konzentration vorzugsweise auf etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% ein. In diesem Fall wählt man als Alkanolaminphosphat vorzugsweise ein Trialkanolaminphosphat und insbesondere Triethanolaminphosphat.

Der wasserlösliche flüssige Alkohol soll einen Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 100 °C und insbesondere oberhalb von 120 °C haben. Das Kriterium „flüssig“ ist so zu verstehen, daß der gewählte Alkohol bei den Temperaturen, die entweder beim Stillstand oder beim Betrieb des zu kühlenden Aggregats auftreten können, flüssig ist. Der praxisrelevante Temperaturbereich erstreckt sich von etwa -35 °C bis etwa 110 °C. Dabei kann die Kühlflüssigkeit in einem verschlossenen Kühlsystem eingesetzt werden, in dem sich während des Betriebs des zu kühlenden Aggregats ein deutlich oberhalb des Normaldrucks liegender Arbeitsdruck aufbauen kann. Entscheidend ist, daß der eingesetzte Alkohol unter den vorliegenden Druck- und Temperaturbedingungen flüssig bleibt.

Den wasserlöslichen flüssigen Alkohol wählt man vorzugsweise aus aus Alkylenglykolen, insbesondere aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und/oder aus wassermischbaren Monoethern dieser Glykole, beispielsweise aus den Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- und Monobutylethern der genannten Glykole. Besonders bevorzugt sind Monoethylenglykol und/oder Propylenglykol.

Wählt man als Korrosionsschutzkomponente c) verzweigte aliphatische Carbonsäuren, so sind diese vorzugsweise ausgewählt aus 2-Ethylhexansäure, 2,2-Dimethyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure oder Mischungen hiervon. Wegen ihrer leichten Verfügbarkeit und ihrer guten Korrosionsschutzwirkung ist die 2-Ethylhexansäure besonders bevorzugt.

Weiterhin ist es bevorzugt, daß die Kühlflüssigkeit als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer linearer gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer ein- oder mehrbasischer Carbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen enthält. Die Korrosionsschutzwirkung wird hierdurch deutlich verbessert. Dabei gilt die Untergrenze der Kohlenstoffzahl, 4 C-Atome, für aliphatische Carbonsäuren. Aromatische Carbonsäuren müssen mindestens 7 C-Atome enthalten. Die fakultativ zusätzlich einzusetzenden Carbonsäuren wählt man vorzugsweise aus aus Sebazinsäure, Caprylsäure, Nonansäure, Decansäure,

Undecansäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Gluconsäure oder Mischungen hiervon. Besonders bevorzugte Säuren sind Sebazinsäure, Caprylsäure und Zimtsäure. Außer diesen Säuren können die Kühlflüssigkeiten mehrbasische Carbonsäuren mit besonders ausgeprägter komplexierender Wirkung enthalten, beispielsweise Weinsäure und insbesondere Citronensäure.

Als weiteren Wirkstoff, der die Korrosionsschutzwirkung insbesondere auf Buntmetallkomponenten verstärkt, ist Mercaptobenzthiazol, das man in der Kühlflüssigkeit in Mengen zwischen 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,002 bis 0,05 Gew.-% einsetzt. Die Wirkung des Mercaptobenzthiazols wird durch die zusätzliche Mitverwendung von Carboxymethylcellulose weiter gesteigert. Daher ist es bevorzugt, daß die Kühlflüssigkeit als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,0001 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,002 bis 0,05 Gew.-% Carboxymethylcellulose enthält. Dabei können Mercaptobenzthiazol und Carboxymethylcellulose unabhängig voneinander der Kühlflüssigkeit zugegeben werden. Gemäß der Lehre der DD 218 635 ist es jedoch bevorzugt, aus verzweigten aliphatischen Carbonsäure der Gruppe c), dem Mercaptobenzthiazol und der Carboxymethylcellulose bei erhöhter Temperatur (50 bis 65 °C) ein Vorgemisch herzustellen, in dem es zu partiellen Umsetzungen dieser Reaktionspartner kommen kann. Dieses Vorprodukt stellt man vorzugsweise dadurch her, daß man eine konzentrierte wäßrig-alkalische Carboxymethylcellulose-Lösung vorlegt, zu dieser unter Rühren im Temperaturbereich von 50 bis 65 °C das Mercaptobenzthiazol zugibt und diese Mischung nach mehrstündiger Reaktionszeit langsam mit der verzweigten aliphatischen Carbonsäure versetzt. Dabei liegt das Masseverhältnis der 3 Wirkstoffe Carboxymethylcellulose, Mercaptobenzthiazol und verzweigte aliphatische Carbonsäure vorzugsweise im Bereiche 1 : 1 : 1 bis 1 : 5 : 50. Wünscht man die Menge an verzweigter aliphatischer Carbonsäure in der Kühlflüssigkeit über die durch dieses Mengenverhältnis gegebene obere Grenze weiter zu erhöhen, so setzt man die erwünschte Säuremenge zusätzlich zu.

Die Kühlflüssigkeit kann weitere aus dem Stand der Technik bekannte Inhibitor-komponenten enthalten. Beispielsweise genannt seien Zinksalze sowie Alkali- oder

Ammoniummolybdate, die in Mengen von 0,01 bis 2 Gew.-% eingesetzt werden können. Dies setzt allerdings einen solchen Wasseranteil in der Kühlflüssigkeit voraus, daß sich diese Komponenten auflösen.

Allerdings setzt man vorzugsweise eine Kühlflüssigkeit ein, die frei ist von Nitrit, Borat und Silicat.

Ausführungsbeispiele

Die Tabelle 1 enthält Beispiele wasserfreier Kühlflüssigkeiten für die erfindungsgemäße Verwendung. Die Zusammensetzung ist in Gew.-% angegeben. „Wasserfrei“ ist hierbei so zu verstehen, daß der Kühlflüssigkeit kein Wasser zugesetzt wurde. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß die Kühlflüssigkeit wegen der hygroskopischen Eigenschaft von Monoethylenglykol geringe Anteile an Wasser enthält.

Tabelle 1: Wasserfreie Kühlflüssigkeiten

	Beispiele (in Gew.-%) (Rest zu 100 Gew.-%: Monoethylenglykol)		
	Beisp.1	Beisp.2	Beisp.3
Benzotriazol	0,02	0,01	0,015
Tolyltriazol	0,02	0,01	0,01
2-Ethylhexansäure	2,5	3,8	-
Sabacinsäure	1	-	-
Caprylsäure	-	1	-
Mercaptobenzthiazol	-	-	0,03
Caboxymethylcellulose	0,0001	0,0002	-
Triethanolaminphosphat	-	-	2

Die Korrosionsschutzwirkung wurde gemäß der ASTM-Prüfvorschrift D 1384-70 überprüft. Hierbei werden Probekörper von Metallen, die typischer Weise in Kraftfahrzeugkühlsystemen vorkommen, vollständig für 336 Stunden in die Frostschutzmittellösung bei gleichzeitiger Belüftung eingetaucht. Die Temperatur betrug 88 °C. Die korrosionsverhindernden Eigenschaften der Probelösungen wurden auf der Basis der Gewichtsveränderungen der Probekörper bewertet. Dabei wurde je-

der Versuch 3-fach durchgeführt und der Durchschnitt der Gewichtsveränderungen für jedes Metall bestimmt. Vor Versuchsbeginn wurden die Probekörper mit einer feuchten Scheuerbürste unter Verwendung von gemahlenem Bimssteinpulver glänzend blank gerieben, mit Wasser und anschließend mit Azeton gespült, getrocknet und gewogen. Nach Versuchsende wurden die Korrosionsprodukte auf den Probekörpern durch Abbürsten und durch Eintauchen in Säurelösungen entfernt. Danach wurden die Probekörper wiederum gespült, getrocknet und gewogen. Die Tabelle 2 enthält die Gewichtsverluste (in g/m^2) für unterschiedliche Metalle unter Verwendung der Beispiels- bzw. Vergleichslösungen.

Als Prüflösungen wurden die Lösungen gemäß Beispiel 1 bis 3 verwendet, die zusätzlich mit unterschiedlichen Mengen Wasser versetzt wurden. Die Prozentangaben in der Tabelle 2 sind Gew.-% bezüglich der resultierenden Gesamtmischung. Dabei wurden folgende Beispiele untersucht: Die wasserfreien Kühlflüssigkeiten gemäß Beispiel 1 wurden zusätzlich mit 10 Gew.-%, 20 Gew.-% und 30 Gew.-% Wasser versetzt, die Kühlflüssigkeit gemäß Beispiel 2 mit 10 Gew.-% Wasser und die Kühlflüssigkeit gemäß Beispiel 3 mit 5 Gew.-% Wasser. Als Vergleichsbeispiel wurde die Kühlflüssigkeit gemäß Beispiel 1 mit 50 Gew.-% Wasser versetzt.

Die Korrosionsuntersuchungen an den geprüften Metallen zeigen, daß außer bei Magnesium alle Testflüssigkeiten einschließlich der Vergleichslösung akzeptable Korrosionsergebnisse liefern. Bei Magnesium wurde jedoch nur dann akzeptables Korrosionsverhalten beobachtet, wenn die Testflüssigkeit bis zu 30 Gew.-% Wasser enthielt. Wie das Vergleichsbeispiel zeigt, tritt bei einem Wasseranteil von 50 Gew.-% starke Korrosion mit Lochfraß auf.

Tabelle 2: Korrosionsschutzprüfung nach ASTM-D 1384
(Gewichtsverlust in g/m²)

Metalle	Beispiele					Vergleich		
	90 % Beisp. 1 + 10 % Wasser	80 % Beisp. 1 + 20 % Wasser	70 % Beisp. 1 + 30 % Wasser	90 % Beisp. 2 + 10 % Wasser	95 % Beisp. 3 + 5 % Wasser	50 % Beisp. 1 + 50 % Wasser		
Kupfer	0,2	1,1	0,6	0,3	1,4	0		
Lot	1,1	2,3	1,7	0,9	0,9	0,55		
Messing	0,3	0,6	0,2	0,5	0,4	0		
Stahl	0	0	0	0	0	0		
Grauguß	0	0	0	0,1	0	0		
AlSiCu	1,2	1,8	0,4	1,1	0	0		
Mg (AS 21)	0,4	2,3	2,9	0,6	0	29 (mit Lochfraß)		

Patentansprüche

1. Verwendung einer Kühlflüssigkeit, die bezogen auf die Gesamtzusammensetzung
 - a) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Tolyltriazol,
 - b) 0,005 bis 0,5 Gew.-% Benzotriazol
 - c) 0,005 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Korrosionsinhibitoren ausgewählt aus verzweigten aliphatischen Carbonsäure mit 6 bis 11 C-Atomen und aus Alkanolaminphosphaten,
 - d) 70 bis 99,985 Gew.% eines wasserlöslichen flüssigen Alkohols mit einem Siedepunkt bei Normaldruck oberhalb von 100°C und als Rest zu 100 Gew-% Wasser, Alkalien und/oder weitere Wirkstoffe enthält,zur Kühlung von Bauteilen aus Magnesium und/oder aus Magnesiumlegierungen.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche flüssige Alkohol ausgewählt ist aus Alkylenglykolen.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der wasserlösliche flüssige Alkohol ausgewählt ist aus Monoethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol und/oder aus den Monomethyl-, Monoethyl-, Monopropyl- und Monobutylether der genannten Glykole.
4. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor ausgewählt ist aus 2-Ethylhexansäure, 2,2-Dimethyloctansäure und 3,5,5-Trimethylhexansäure oder

Mischungen hiervon.

5. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Korrosionsinhibitor Triethanolaminphosphat darstellt.
6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer linearer gesättigter oder ungesättigter aliphatischer, araliphatischer oder aromatischer ein- oder mehrbasischer Carbonsäuren mit 4 bis 20 C-Atomen enthält.
7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,0001 bis 0,5 Gew.-% Mercaptobenzthiazol enthält.
8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit als weiteren Wirkstoff zusätzlich 0,0001 bis 0,5 Gew.-% Carboxymethylcellulose enthält.
9. Verwendung nach einem oder mehreren mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kühlflüssigkeit frei ist von Nitrit, Borat und Silicat

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06367

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K5/00 C23F11/12 C23F11/14 C23F11/167

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 46 472 A (HENKEL KGAA) 19 June 1997 cited in the application see the whole document ---	1-4,6-9
A	US 4 389 371 A (WILSON JOE C ET AL) 21 June 1983 see column 3, line 8 - column 4, line 30 see example 1 ---	1-3,5,8
A	US 4 647 392 A (DARDEN JEROME W ET AL) 3 March 1987 cited in the application see column 1, line 35 - line 52 see column 3, line 3 - line 43 see examples 4B,8,12 ---	1-4,9
A	EP 0 283 806 A (BASF AG) 28 September 1988 see page 5, line 43 - line 53 ---	1-3,5
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 February 1999

Date of mailing of the international search report

08/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Puetz, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06367

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13 October 1993 see page 2, line 17 - line 26 see examples 5,6 ---	1-4,9
A	EP 0 251 480 A (TEXACO PETROLEUM) 7 January 1988 cited in the application see example 13 ---	1-4,9
A	US 4 759 864 A (VAN NESTE WALTER A ET AL) 26 July 1988 cited in the application see example 3 ---	1-4,9
A	WO 89 09806 A (DOW CHEMICAL CO) 19 October 1989 see page 3, line 1 - page 4, line 19 -----	1-3,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06367

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19546472 A	19-06-1997	CZ 9801835 A WO 9721783 A EP 0863960 A	14-10-1998 19-06-1997 16-09-1998
US 4389371 A	21-06-1983	US 4452758 A CA 1150044 A	05-06-1984 19-07-1983
US 4647392 A	03-03-1987	CA 1258162 A EP 0229440 A JP 62158778 A	08-08-1989 22-07-1987 14-07-1987
EP 0283806 A	28-09-1988	DE 3708298 A JP 63238189 A US 4810404 A	22-09-1988 04-10-1988 07-03-1989
EP 0564721 A	13-10-1993	CA 2093411 A DE 69220209 D DE 69220209 T ES 2103888 T JP 7278855 A US 5366651 A	07-10-1993 10-07-1997 02-10-1997 01-10-1997 24-10-1995 22-11-1994
EP 0251480 A	07-01-1988	US 4851145 A DE 3775634 A JP 1753110 C JP 4042477 B JP 63026388 A	25-07-1989 13-02-1992 23-04-1993 13-07-1992 03-02-1988
US 4759864 A	26-07-1988	CA 1310486 A DE 3884728 D DE 3884728 T EP 0308037 A JP 1095179 A	24-11-1992 11-11-1993 31-03-1994 22-03-1989 13-04-1989
WO 8909806 A	19-10-1989	AU 3533289 A JP 3503902 T	03-11-1989 29-08-1991

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06367

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09K5/00 C23F11/12 C23F11/14 C23F11/167

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 46 472 A (HENKEL KGAA) 19. Juni 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4,6-9
A	US 4 389 371 A (WILSON JOE C ET AL) 21. Juni 1983 siehe Spalte 3, Zeile 8 - Spalte 4, Zeile 30 siehe Beispiel 1	1-3,5,8
A	US 4 647 392 A (DARDEN JEROME W ET AL) 3. März 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 52 siehe Spalte 3, Zeile 3 - Zeile 43 siehe Beispiele 4B,8,12	1-4,9
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Februar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

08/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Puetz, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. onales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06367

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 283 806 A (BASF AG) 28. September 1988 siehe Seite 5, Zeile 43 - Zeile 53 ----	1-3,5
A	EP 0 564 721 A (TEXACO SERVICES EUROP LTD) 13. Oktober 1993 siehe Seite 2, Zeile 17 - Zeile 26 siehe Beispiele 5,6 ----	1-4,9
A	EP 0 251 480 A (TEXACO PETROLEUM) 7. Januar 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 13 ----	1-4,9
A	US 4 759 864 A (VAN NESTE WALTER A ET AL) 26. Juli 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiel 3 ----	1-4,9
A	WO 89 09806 A (DOW CHEMICAL CO) 19. Oktober 1989 siehe Seite 3, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 19 -----	1-3,9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06367

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19546472 A	19-06-1997	CZ 9801835 A WO 9721783 A EP 0863960 A	14-10-1998 19-06-1997 16-09-1998
US 4389371 A	21-06-1983	US 4452758 A CA 1150044 A	05-06-1984 19-07-1983
US 4647392 A	03-03-1987	CA 1258162 A EP 0229440 A JP 62158778 A	08-08-1989 22-07-1987 14-07-1987
EP 0283806 A	28-09-1988	DE 3708298 A JP 63238189 A US 4810404 A	22-09-1988 04-10-1988 07-03-1989
EP 0564721 A	13-10-1993	CA 2093411 A DE 69220209 D DE 69220209 T ES 2103888 T JP 7278855 A US 5366651 A	07-10-1993 10-07-1997 02-10-1997 01-10-1997 24-10-1995 22-11-1994
EP 0251480 A	07-01-1988	US 4851145 A DE 3775634 A JP 1753110 C JP 4042477 B JP 63026388 A	25-07-1989 13-02-1992 23-04-1993 13-07-1992 03-02-1988
US 4759864 A	26-07-1988	CA 1310486 A DE 3884728 D DE 3884728 T EP 0308037 A JP 1095179 A	24-11-1992 11-11-1993 31-03-1994 22-03-1989 13-04-1989
WO 8909806 A	19-10-1989	AU 3533289 A JP 3503902 T	03-11-1989 29-08-1991